

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 819 735 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

21.01.1998 Patentblatt 1998/04

(51) Int. Cl.⁶: **C08L 83/04**

(21) Anmeldenummer: **97110937.6**

(22) Anmeldetag: **02.07.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

SI

(30) Priorität: **15.07.1996 DE 19628447**

(71) Anmelder: **BAYER AG**

51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

• **Grape, Wolfgang, Dr.**

51061 Köln (DE)

• **Stracke, Rudi**

51069 Köln (DE)

• **Zillmer, Frank**

51379 Leverkusen (DE)

• **de Montigny, Armand, Dr.**

51373 Leverkusen (DE)

(54) **Wässrige Polysiloxanemulsionen, ein Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung**

(57) Die Erfindung betrifft wässrige Emulsionen ein Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung.

EP 0 819 735 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige Emulsionen, ein Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung.

Durch Hydrosilylierungsreaktionen vernetzende Organopolysiloxanzubereitungen werden als Emulsionen seit langem für z. B. Trennbeschichtungen von flexiblen Materialien eingesetzt (US-A 3,527,659). Im allgemeinen bestehen solche vernetzenden Systeme aus:

- mindestens einem Organopolysiloxan mit mindestens zwei ungesättigten Kohlenwasserstoffgruppen im Molekül,
- mindestens einem Organohydrogenpolysiloxan mit mindestens drei SiH-Gruppierungen im Molekül und
- einer für eine katalytische Wirkung ausreichenden Menge einer Metallverbindung aus der Platingruppe.

Zur Herstellung von Trennbeschichtungen werden desweiteren Zweikomponenten-Emulsionssysteme eingesetzt, die laut US-A 3,900,617 aus einer 40 %igen Emulsion von einem Dimethylpolysiloxanpolymer mit Dimethylvinylsiloxyendgruppen, einem Pt-Katalysator, Emulgatoren in Wasser und einer 40%igen Emulsion eines Methylhydrogenpolysiloxans bestehen.

Diese Emulsionssysteme weisen jedoch noch eine unbefriedigende Trennleistung auf.

Das bei vielen Emulsionen bestehende Problem der Lagerstabilität wurde in EP-A-0587462 dadurch gelöst, daß der pH-Wert der Emulsion mit Hilfe einer organischen oder anorganischen Säure auf 3 bis 5 eingestellt wird. Jedoch ist es auch hier noch notwendig, zur Sicherstellung der Aushärtereaktion den Pt-Katalysator erst direkt vor Gebrauch der Emulsion dem Gemisch der übrigen Komponenten zuzufügen.

Bei der Herstellung von Trennbeschichtungen ist es jedoch nach wie vor schwierig die geeigneten Topfzeiten, d.h. die Verweilzeiten der zu beschichtenden Substrate in dem die Siliconbeschichtung enthaltenden Bad, einzustellen und eine schnelle Aushärtung im Trockenofen zu gewährleisten. Bei den bislang bekannten Emulsionen für die Trennbeschichtung bilden sich im Ofen selber häufig Gelteilchen, d.h. ausgehärtete Siliconteilchen. Dieses Dusting genannte Phänomen verringert die Ausbeute an auf das Substrat aufgetragenen Silicons und erfordert von Zeit zu Zeit einen immensen Reinigungsaufwand im Bereich des Trockenofens und seiner Umgebung. Ein weiterer Nachteil der im Stand der Technik bekannten Emulsionen besteht in einer starken Schaumbildung, die sich bei der Verarbeitung störend bemerkbar macht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung von wäßrigen Emulsionen, die sich zur Herstellung einer abhässigen Ausrüstung von flexiblen Substraten, insbesondere als Trennmittelbeschichtung, eignen und die im Stand der Technik bekannten Nachteile nicht aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß wäßrige Emulsionen, die additionsvernetzende Polydiorganosiloxane sowie geringe Mengen an unreaktivem Organopolysiloxan neben den bekannten Inhaltsstoffen aufweisen, einfach herstellbar und lagerstabil sind, in denen das Dusting bei qualitativ hochwertigen Beschichtungen weitestgehend vermieden und in denen die Schaumbildung zudem weitestgehend unterdrückt werden kann.

Gegenstand der Erfindung sind daher wäßrige Emulsionen, bestehend im wesentlichen aus:

- mindestens einem mindestens 2 ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen aufweisenden Organopolysiloxan A),
- mindestens einem Methylhydrogenpolysiloxan B),
- mindestens einem unreaktiven Organopolysiloxan C),
- mindestens einem Katalysator D) aus der Platingruppe,
- mindestens einem Inhibitor E),
- gegebenenfalls Emulgatoren und / oder Verdickern F) und
- gegebenenfalls Zusatz - und/ oder Hilfsstoffen G).

Das mindestens 2 ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen aufweisende Organopolysiloxan A) im Sinne der Erfindung ist vorzugsweise ein cyclisches, lineares oder verzweigtes Polysiloxan, das Einheiten der allgemeinen Formel



aufweist,

mit $R = C_2-C_8$ -Alkenyl und ungesättigte C_3-C_{10} -Etherreste, wie z. B. Vinyl-, 1-Butenyl, 1-Hexenyl und/oder $-CH_2-CH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$, etc.

R^1 = einwertige, gesättigte gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der substituierten und unsubstituierten Alkyl-, Aryl-, und Arylalkylreste, wobei a und b ganze Zahlen in folgenden Grenzen sind: $0 \leq a \leq 3$ bzw. $0 \leq b \leq 3$ und $0 \leq a + b \leq 4$ und jedes einzelne R bzw. R^1 innerhalb der Moleküls gleich oder ungleich sein kann.

Bevorzugt ist $R =$ Vinyl- oder Allyl, besonders bevorzugt Vinyl.

Beispiele für R^1 sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Octyl, u.s.w., Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, u.s.w., Phenyl, Toly, Xyl, Naphthyl, u.s.w. Benzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl. In einer Ausführungsform der Erfindung sind einige oder alle der Wasserstoffatome Alkyl-, Aryl-, und Arylalkylradikale R^1 durch Fluor- und/oder Chlor-, Brom-, bzw. Iodatome und/oder Cyanoradikale substituiert. In diesem Fall entspricht R^1 beispielsweise Chlormethyl-, Trifluoropropyl-, Chlorophenyl-, Dibromophenyl-, β -Cyanoethyl, β -Cyanopropyl oder γ -Cyanopropylresten. Bevorzugt sind jedoch mindestens 90 % der Reste R^1 Methyl.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist a gleich 0 oder 1.

Mit der dem Fachmann geläufigen Nomenklatur mit

$M = (CH_3)_3Si_{0,1/2}$,

$D = (CH_3)_2SiO_{2/2}$,

$T = (CH_3)SiO_{3/2}$, $Q = SiO_{4/2}$,

$M^{VI} = (CH_2=CH)(CH_3)_2SiO_{1/2}$ und

$D^{VI} = (CH_2=CH)(CH_3)SiO_{2/2}$ lassen sich folgende Beispiele für die Komponente A) angeben:

$M_2D_{100}D^{VI}_3$, $M^{VI}_2D_{180}$, $M^{VI}MD_{100}D^{VI}_3$, $T_5D_{550}M^{VI}_7$, $T_3D_{500}M^{VI}_2M_3$ und/oder $T_6D_{300}D^{VI}_4M_4M^{VI}_4$.

Der molare Anteil an ungesättigten Resten des Typs R kann beliebig gewählt werden.

In der Komponente A) sollte bevorzugt der molare Anteil an ungesättigten Resten des Typs R 0,01 und 10 mmol pro Gramm, besonders bevorzugt zwischen 0,05 und 1 mmol pro Gramm und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 0,7 mmol pro Gramm der Komponente A) betragen. Vorzugsweise sind daher 0,05-10 %, besonders bevorzugt 0,3 - 6 %, ganz besonders bevorzugt 0,6 - 2 % der Reste R ungesättigt. Die Viskosität der Komponente A) beträgt vorzugsweise zwischen 10 und 100000 mPas, besonders bevorzugt 50-10 000 mPas, bei 25°C.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Komponente A) die in DE-A 43 28 657 beschriebenen Organopolysiloxane eingesetzt, da diese verzweigt sind, dort das Verhältnis der Anzahl der Diorganosiloxyeinheiten (D-Einheiten) zur Anzahl der Verzweigungsstellen durchschnittlich 15 und 40 beträgt, dort mindestens eine Triorganosiloxyeinheit (M-Einheit) und maximal die Hälfte aller M-Einheiten von ungesättigten Resten frei sind, die restlichen M-Einheiten nur je einen ungesättigten Rest tragen, und der Gehalt an ungesättigten Resten 0,1 bis 1 mmol/g (0,2 - 6 %) beträgt.

Die Verzweigungsstellen der Komponente A) sind vorzugsweise Monoorganosiloxyeinheiten, d. h., trifunktionelle Siloxyeinheiten (T-Einheiten), die jedoch teilweise auch durch tetrafunktionelle Siloxyeinheiten ($SiO_{4/2}$ -Einheiten, Q-Einheiten) ersetzt sein können.

Die von ungesättigten Resten freien Endgruppen des verzweigten Organopolysiloxans erfüllen die Funktion eines internen Weichmachers. Über die Anzahl der von ungesättigten Resten freien Endgruppen (M-Einheiten) kann die Flexibilität des vernetzten Films gesteuert werden.

Beispiele für die bevorzugte Komponente A) sind Verbindungen der Formeln

$T_5D_{200}M^{VI}_5M_2$, $T_7D_{280}M^{VI}_5M_4$,

$T_6D_{180}D^{VI}_2M^{VI}_4M_4$ und/oder $T_8D_{250}M^{VI}_7M_3$.

Verzweigte, mindestens 2 ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen aufweisende Organopolysiloxane A) können nach üblichen Verfahren hergestellt werden, wie z. B. durch Hydrolyse von Chlorsilanen und anschließender Polymeri-

sation mit niedermolekularen cyclischen Diorganopolysiloxanen.

Das Methylhydrogenpolysiloxan B) enthält vorzugsweise Einheiten der allgemeinen Formel



mit R^2 = einwertige, gesättigte gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der substituierten und unsubstituierten Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- und / oder C_2 - C_8 -Alkenylreste, wobei

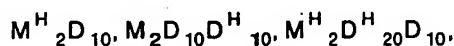
c und d ganze Zahlen sind mit $0 \leq d \leq 3$ und $0 \leq c \leq 2$ sowie $0 \leq c + d \leq 4$, bevorzugt $0 \leq c \leq 1$.

Die Methylhydrogenpolysiloxane B) sind vorzugsweise linear. Mindestens die Hälfte der D-Einheiten weisen vorzugsweise direkt an Silicium gebundene Wasserstoffatome ($H(CH_3)SiO$ -Gruppen) auf. Vorzugsweise beträgt die Anzahl der direkt an Silicium gebundenen Wasserstoffatome aufweisenden Gruppen zwischen 70 und 85 % der difunktionellen Einheiten.

Der molare Anteil von direkt an ein Siliciumatom gebundenen Wasserstoffatomen in der Komponente B) kann - im Rahmen der o. g. strukturellen Einschränkungen - beliebig gewählt werden.

In der Komponente B) liegt vorzugsweise der molare Anteil von direkt an ein Siliciumatom gebundenen Wasserstoffatomen zwischen 0,01 und 17 mmol, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 17 mmol und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 und 17 mmol pro Gramm der Komponente B). Das bedeutet, daß vorzugsweise zwischen 3 und 50 %, besonders bevorzugt 30 bis 50 % der Reste $R = H$ sind.

Beispiele für die Komponente B) sind Verbindungen der Formeln



Vorzugsweise liegen die Komponenten A) und B) in einem solchen Mengenverhältnis vor, daß das molare Verhältnis von direkt an ein Siliciumatom gebundenen Wasserstoffatomen (SiH) in der Komponente B) zu den ungesättigten Resten (Si -Vinyl) in der Komponente A) zwischen 0,05 und 20, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 10 und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 und 3, beträgt.

Das Organopolysiloxan C) im Sinne der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise ein Polysiloxan, das Einheiten der allgemeinen Formel



enthält,

wobei R^1 einwertige, gesättigte gegebenenfalls substituierte mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der substituierten und unsubstituierten Alkyl-, Aryl-, und Arylalkylreste sind, die innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein können und e ganze Zahlen zwischen 0 und 3 annehmen kann.

Bevorzugt ist Komponente C) ein lineares, mit Trimethylsiloxygruppen-endgestopptes Polydimethylsiloxan, wie es beispielsweise von der Bayer AG unter der Bezeichnung Baysilone-Öle M vertrieben wird. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von solchen Baysilone-Ölen M mit einer Viskosität zwischen $50 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ und $5000 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$.

Der Katalysator aus der Platingruppe D) enthält vorzugsweise die Elemente Platin, Rhodium, Iridium, Nickel, Ruthenium und/oder Palladium, elementar, auf einer Trägersubstanz oder in Form ihrer Verbindungen. Bevorzugt sind Platinverbindungen oder Platinkomplexe, wie zum Beispiel H_2PtCl_6 , Platin-Olefinkomplexe, Platin-Alkoholkomplexe, Platin-Vinylsiloxankomplexe oder auch elementares Platin auf einer Trägersubstanz, wie z. B. Aktivkohle, Al_2O_3 oder SiO_2 . Besonders bevorzugt ist Komponente D) ein Platin-Vinylsiloxankomplex. Diese Platin-Vinylsiloxankomplexe verfügen dann vorzugsweise im Siloxan über mindestens 2 olefinisch ungesättigte Doppelbindungen. Diese sind z. B. in US-A 3 715 334 beschrieben.

Unter den Begriff Siloxan fallen hierbei Polysiloxane, d. h. zum Beispiel auch Vinylpolysiloxane.

Der Anteil der Komponente C) bezogen auf die Summe aller Bestandteile, beträgt vorzugsweise zwischen 1 und 1000 ppm, besonders bevorzugt zwischen 1 und 500 ppm und ganz besonders bevorzugt zwischen 25 und 250 ppm.

Der Katalysator aus der Platingruppe D) kann beispielsweise auch in einem Teil des Polymeren A) vorgelöst sein.

Der Begriff Inhibitor E) im Sinne der Erfindung umfaßt alle nach dem Stand der Technik bekannten Inhibitoren, wie z. B. Maleinsäure und ihre Derivate, Amine, Alkylisocyanurate und acetylenisch ungesättigte Alkohole, in denen die OH-Gruppe an ein der C-C-Dreifachbindung benachbartes Kohlenstoffatom gebunden ist, wie sie z. B. in US-A 3 445 420 näher beschrieben sind. Vorzugsweise ist Komponente E) 2-Methyl-3-butin-2-ol, 1-Ethynylcyclohexanol und/oder (±) 3-Phenyl-1-butin-3-ol. Die Menge an Komponente E) in der Mischung beträgt vorzugsweise 0,0001 % bis 5 %, besonders bevorzugt 0,01 % bis 2 % und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 1 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung. Komponente F) umfaßt prinzipiell alle zur Bildung und Stabilisierung von Emulsionen geeigneten Emulgatoren und/oder Verdicker (vgl. z.B. Mc Cutcheon's Detergents & Emulsifiers, International Edition).

Für den Fall, daß die erfindungsgemäßen Emulsionen zur Herstellung von Trennbeschichtungen in Lebensmittelbereich eingesetzt werden, sind solche Emulgatoren bevorzugt, die in den FDA Regulations 176.170 „Components of Paper and Paperboard“ genannt sind. Besonders bevorzugt sind Emulgatoren und Verdicker, die in der Empfehlung XV des Bundesgesundheitsamtes (BGA) Erwähnung finden.

Beispiele für geeignete Emulgatoren und Verdicker F) sind:

C₈-C₂₂-Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid, vorzugsweise höchstens 1,5 %, Natriumlaurylsulfat, vorzugsweise höchstens 0,5 %, Polyethylenglykolether von einwertigen aliphatischen Alkoholen C₁₂-C₂₀ und C₂-C₉ Alkylphenolen, Polyethylenglykolester natürlicher Fettsäuren C₈-C₂₂ und vegetabilischer Öle, und/oder teilacetylierter Polyvinylalkohol mit weniger als 20 % Acetylgruppen und einem K-Wert von über 40. Die Menge an Emulgatoren und Verdicker F) sollte vorzugsweise 10 %, bezogen auf die Komponenten A), B) und C), nicht überschreiten.

Unter die BGA-Empfehlung XV fallende Emulgatoren sind zudem: Carboxymethylcellulose, aufgeschlossene Stärke, Alginate, Kasein, Hartparaffin- und Wachsdispersionen, Dispersionen auf Basis von Mischpolymerisaten aus Acrylsäure- und Methacrylsäureestern, Butadien und Styrol, soweit sie der Empfehlung XIV entsprechen und/oder Polyvinylalkohol (Viskosität der 4 %igen wäßrigen Lösung bei 20 °C mindestens 4 cP), gemäß Empfehlung XIV).

Bevorzugt ist insbesondere Polyvinylalkohol in Kombination mit Natriumlaurylsulfat oder Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid.

Zusatz- und Hilfsstoffe G) im Sinne der Erfindung sind z. B. Polysiloxanharze, die aus Bausteinen der allgemeinen Formeln (I) und (II) aufgebaut sind, Füllstoffe, wie z.B. Diatomeenerden, feinteilige Quarzmehle, amorphe Kieselsäuren, pyrogene und/ oder gefällte Kieselsäuren mit einer BET- Oberfläche von 50 bis 500 m²/g. Derartige Füllstoffe können oberflächenmodifiziert sein, z. B. mit siliziumorganischen Verbindungen. Die Modifizierung kann auch während der Einarbeitung in das Polymer durch Zusatz von z. B. Hexamethyldisilazan oder 1,3-Divinyl-1, 1, 3, 3-tetramethyldisilazan unter Zusatz von Wasser erreicht werden.

Zusatz- und Hilfsstoffe G) im Sinne der Erfindung sind ebenfalls Verlaufsmittel, die die Benetzung des Substrates mit der Emulsion verbessern helfen. Hierfür eignen sich zum Beispiel Polyethersiloxane („Silicontenside und/oder Fluortenside“). Ebenfalls sind keimhemmende Mittel (z. B. Formaldehyd- abspaltende Produkte) zu den Zusatz- und Hilfsstoffen G) zu rechnen.

Komponente G) bzw. die Summe aus den Komponenten G) beträgt vorzugsweise unter 5 Gew. - %, bezogen auf die Gesamtmischung.

Für die wäßrige Emulsion ist demineralisiertes oder deionisiertes Wasser bevorzugt.

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen wäßrigen Emulsionen folgenden Bestandteile auf:

- als Komponente A): T₈D₂₅₀M^{Vi}₇M₃
- als Methylhydrogenpolysiloxan B): M₂D^H₃₀D₁₀
- als Organopolysiloxan C): Polydimethylsiloxan der Viskosität 1 000 mm²/s
- als Katalysator D): Pt-Vinylsiloxan-Komplex
- als Inhibitor E): Ethynylcyclohexanol
- als Emulgator und/oder Verdicker F): Polyvinylalkohol gegebenenfalls in Kombination mit Natriumlaurylsulfat
- als Zusatz- und/oder Hilfsstoffe G): keimhemmende Mittel und/oder Polyethersiloxan

Gegenstand der Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Emulsionen, wonach Katalysator D) sowie gegebenenfalls Organopolysiloxan A) und/oder Organopolysiloxan C) in Wasser emulgiert werden und separat eine Emulsion aus Organopolysiloxan A), Methylhydrogenpolysiloxan B), Organopolysiloxan C), Inhibitor E), Emulgatoren und/oder Verdicker F) in Wasser hergestellt wird und anschließend beide Emulsionen zusammengemührt werden.

Zusätzliche Komponenten G) können den Komponenten A), B) und/oder C) vor der Emulgierung, oder einer der beiden Emulsionen im Anschluß an die Emulgierung zugefügt werden.

Geeignete Aggregat zum Erreichen einer für die Stabilität der Emulsion ausreichenden Teilchengröße sind z.B.

Hochdruckhomogenisatoren, Kolloidmøhlen o. ä.

Berücksichtigt man bei Herstellung der Emulsionen das vorgesehene molare Verhältnis SiH : SiVinyl, so lassen sich beide Emulsionen auf einen Silicongehalt von 40 % in einer Weise einstellen, daß sie vor Anwendung im Mengenverhältnis 1: 1 untereinander gemischt werden müssen. Es ist aber auch möglich, eine Emulsion herzustellen, die nur den Katalysator D), Emulgatoren und/oder Verdicker F) und Wasser enthält, und die einer zweiten Emulsion aus Organopolysiloxan A), Methylhydrogensiloxan B), Organosiloxan C), Inhibitor E), Emulgatoren und/oder Verdicker F) und Wasser in einer Menge zugemischt wird, die ausreicht, um den gewünschten katalytischen Effekt zu bewirken.

Gegenstand der Erfindung ist zudem die Verwendung der erfindungsgemäßen Emulsionen zur Herstellung einer abhässigen Ausrüstung von flexiblen Substraten.

Hierfür eignen sich Walzen- oder Rakelauftragswerke mit daran anschließendem Trockenofen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne dabei limitierend zu wirken.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1

Herstellung einer wäßrigen 40 %igen Siliconemulsion aus Komponenten A), B), C), E), F) und G).

Komponente	Beschreibung	Menge in Gew. %
A)	$T_8 D_{250} M_{7}^{VI} M_3$	36,0
B)	$M_2 D_{30}^H D_{10}$	2,9
C)	Polydimethylsiloxan der Viskosität 1000 mm ² /s (Baysilone-Öl M 1000)	1,0
E)	Ethynylcyclohexanol	0,1
F)	Polyvinylalkohol Mowiol 4-88 Natriumlaurylsulfat	3,0 0,1
G)	keimhemmendes Mittel Preventol D2 der Bayer AG	0,1
	Wasser	56,8

Emulsionsherstellung:

Komponenten F) wurden in 40 °C warmem destilliertem Wasser gelöst. Komponenten A), B), C), E) und G) wurden in einem getrennten Ansatzkessel zusammengemührt und anschließend als Mischung mittels eines schnelllaufenden Rührers in die Lösung der Komponente F) eingerührt. Die so erhaltene Voremulsion wurde in 5 Durchgängen bei 200 bar Druck in einem Hochdruckhomogenisator homogenisiert.

Beispiel 2

Herstellung einer wäßrigen 40 % Siliconemulsion aus Komponenten A), C), D), F) und G)

Komponente	Beschreibung	Menge in Gew. %
A)	wie in Beispiel 1	32,7
C)	wie in Beispiel 1	1,0
D)	Pt-Vinylsiloxan-Komplex gelöst in Polymer A mit 1320 ppm Platin	6,3
F)	wie in Beispiel 1	3,0 + 0,1
G)	wie in Beispiel 1	0,1
	Wasser	56,8

Die Emulsionsherstellung erfolgte wie in Beispiel 1, nur mit den oben genannten Komponenten.

Beispiel 3

Durchführung der Beschichtung von Backpapieren

Die Emulsionskomponenten aus Beispielen 1 und 2 wurden im Verhältnis 1 : 1 gemischt und mit Wasser auf ca. 10 Gew.-% Wirkstoff verdünnt. Dieses verdünnte Emulsionsgemisch wurde auf das zu beschichtende Papier aufgetragen und mit einem 10 mm Metallraketel abgezogen. Auf der anderen Papierseite wurde in gleicher Weise verfahren. Die anschließende Trocknung erfolgte im Heizschrank bei 160 °C und 15 sec. Verweilzeit. Bei den so ausgerüsteten Papieren wurde dann das Siliconauftragsgewicht mittels Röntgenfluoreszenzanalyse gemessen. Das Auftragsgewicht lag bei oben genannten Verdünnung in einem Bereich von 0,4 g - 0,6 g Silicon/m².

Beispiel 4

Durchführung des Backtests

Rezeptur: 4 Eier
1,5 dl Weizenmehl
1 dl Kartoffelmehl
1 dl Zucker
1 Teelöffel Backpulver

Alle Zutaten wurden bei Raumtemperatur verarbeitet. Eier und Zucker wurden mit einer Universalküchenmaschine auf höchster Schnelligkeitsstufe in 5 min. schaumig schlagen, Weizenmehl, Kartoffelmehl und Backpulver miteinander vermischt. Die Mehlmischung wurde durch ein Sieb zum Eier-Zucker-Schaum zugeben, und mit einem Löffel verrührt. Vor der Teigzubereitung wurden die beschichteten Papiere zu Formen gefaltet, deren Böden die Maße 15 x 20 cm hatten. Vier dieser gefalteten Formen wurden auf ein Backblech gelegt. Die Teigmenge wurde nun gleichmäßig auf die vier Formen verteilt. Der Teig wurde 8 min. bei 225 °C im Umluftofen gebacken. Das fertige Gebäck wurde gestürzt und 2 min. bei RT abgekühlt. Danach wurde das zu testende beschichtete Papier von dem Gebäck abgezogen.

Beurteilung: Beurteilt wurde die anhaftende Menge Gebäck am Papier, umgerechnet auf g/m². Bei Vorgehensweise gemäß Beispiel 3 wurden 20 g anhaftendes Gebäck /m² gefunden.

Beispiel 5

Herstellung einer wäßrigen 40%igen Siliconemulsion aus den Komponenten A), B), C), E), F) und G).

Komponente	Beschreibung	Menge in Gew. %
A)	wie in Beispiel 1	37,6
B)	wie in Beispiel 1	1,0
C)	wie in Beispiel 1	1,0
E)	wie in Beispiel 1	0,1
F)	Polyvinylalkohol Mowiol 4-88	3,0
	Natriumlaurylsulfat	0,1
G)	Polyethersiloxan als Verlaufsmittel (Baysilone-Lackadditiv VP AI 3468 der Bayer AG)	0,3
	Preventol D 2	0,1
	Wasser	56,8

Beispiel 6

Herstellung einer 50%igen Katalysatoremulsion aus den Komponenten C), D), F) und G).

Komponente	Beschreibung	Menge in Gew. %
C)	wie in Beispiel 1	1,0
D)	Pt-Vinylsiloxan-Komplex gelöst in Polymer A mit 3400 ppm Platin	49,0
F)	Mowiol 4-88	3,0
	Natriumlaurylsulfat	0,1
G)	Preventol D 2	0,1
	Wasser	46,8

Beispiel 7

Durchführung des Emulsionsauftrages im Labor

100 g der Emulsion aus Beispiel 5 und 3 g der Emulsion aus Beispiel 6 wurden auf 10 % Wirkstoff verdünnt; es wurde weiter vorgegangen wie in Beispiel 3.

Beispiel 8

Durchführung des Backtests

Bei analoger Vorgehensweise wie im Beispiel 4 wurden 18 g Gebäckrückstand /m² gefunden.

Beispiel 9 (nicht erfindungsgemäß)

Herstellung einer 40%igen Siliconemulsion analog Beispiel 1 ohne Komponente C).

Beispiel 10 (nicht erfindungsgemäß)

Herstellung einer 40%igen Siliconemulsion analog Beispiel 2 ohne Komponente C).

Beispiel 11

Durchführung des Emulsionsauftrages analog Beispiel 3 mit den Emulsionen aus Beispielen 9 und 10.

Beispiel 12

Bei Durchführung des Backtests in Analogie zu Beispiel 4 mit der Emulsion aus Beispiel 11 wurden 100 g Backrückstand /m² gefunden.

Patentansprüche**1. Wäßrige Emulsionen, bestehend im wesentlichen aus:**

- mindestens einem mindestens 2 ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen aufweisenden Organopolysiloxan A),
- mindestens einem Methylhydrogenpolysiloxan B),
- mindestens einem unreaktiven Organopolysiloxan C),
- mindestens einem Katalysator D) aus der Platingruppe,
- mindestens einem Inhibitor E),
- gegebenenfalls Emulgatoren und / oder Verdickern F),
- gegebenenfalls Zusatz - und/oder Hilfsstoffen G).

2. Wäßrige Emulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens 2 ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen aufweisende Organopolysiloxan A) ein cyclisches, lineares oder verzweigtes Polysiloxan ist, das Einheiten der allgemeinen Formel (I)



aufweist, mit

R = C₂-C₈-Alkenyl- und/oder ungesättigten C₃-C₁₀-Etherresten,
 R¹ = einwertige, gesättigte gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der substituierten und unsubstituierten Alkyl-, Aryl-, und Arylalkylreste,

wobei a und b ganzen Zahlen in folgenden Grenzen sind: 0 ≤ a ≤ 3, 0 ≤ b ≤ 3 und 0 ≤ a + b ≤ 4 jedes einzelne R und R¹ innerhalb der Moleküls gleich oder ungleich sein kann.

3. Wäßrige Emulsionen nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens 2 ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen aufweisende Organopolysiloxan A) verzweigt ist,

- in diesem das Verhältnis der Anzahl der Diorganosiloxeinheiten (D-Einheiten) zur Anzahl der Verzweigungsstellen durchschnittlich 15 und 40 beträgt,
- in diesem mindestens eine Triorganosiloxeinheit (M-Einheit) und maximal die Hälfte aller M-Einheiten von ungesättigten Resten frei sind, die restlichen M-Einheiten nur je einen ungesättigten Rest tragen, und der Gehalt an ungesättigten Resten 0,1 bis 1 mmol/g beträgt.

4. Wäßrige Emulsionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Methylhydrogenpolysiloxan B) Einheiten der allgemeinen Formel



enthält,

mit R^2 = einwertige, gesättigte gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der substituierten und unsubstituierten Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- und/oder C_2 - C_8 -Alkenylreste, wobei

c und d ganze Zahlen sind mit $0 \leq d \leq 3$ und $0 \leq c \leq 2$ sowie $0 \leq c + d \leq 4$.

5. Wäßrige Emulsionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Methylhydrogenpolysiloxan B) linear ist.

6. Wäßrige Emulsionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Methylhydrogenpolysiloxan B) der molare Anteil von direkt an ein Siliciumatom gebundenen Wasserstoffatomen zwischen 0,01 und 17 mmol pro Gramm des Methylhydrogenpolysiloxan B) liegt.

7. Wäßrige Emulsionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten A) und B) in einem solchen Mengenverhältnis vorliegen, daß das molare Verhältnis von direkt an ein Siliciumatom gebundenen Wasserstoffatomen (SiH) in der Komponente B) zu den ungesättigten Resten (Si-Vinyl) in der Komponente A) zwischen 0,05 und 20 beträgt.

8. Wäßrige Emulsionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente C) ein Polysiloxan ist, das Einheiten der allgemeinen Formel (III)



enthält,

wobei R^1 = einwertige, gesättigte gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der substituierten und unsubstituierten Alkyl-, Aryl-, und Arylalkylradikale sind, die innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein können und e ganze Zahlen zwischen 0 und 3 annehmen kann.

9. Wäßrige Emulsionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente D) ein Katalysator ist, der die Elemente Platin, Rhodium, Iridium, Nickel, Ruthenium und/oder Palladium, elementar, auf einer Trägersubstanz oder in Form ihrer Verbindungen enthält.

10. Wäßrige Emulsionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente E) 2-Methyl-3-butin-2-ol, 1-Ethynylcyclohexanol und/oder (\pm) 3-Phenyl-1-butin-3-ol ist.

11. Wäßrige Emulsionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente F) C_8 - C_{22} -Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid, Natriumlaurylsulfat, Polyethylenglykolether von einwertigen aliphatischen Alkoholen C_{12} - C_{20} - und C_2 - C_9 -Alkylphenolen, Polyethylenglykolester natürlicher Fettsäuren C_8 - C_{22} und vegetabilischer Öle, und/oder teilacetylierter Polyvinylalkohol mit weniger als 20 % Acetylgruppen und einem K-Wert von über 40 ist.

12. Wäßrige Emulsionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusatz- und Hilfsstoffe G)

- Polysiloxanharze, die aus Bausteinen der allgemeinen Formeln (I) und (II) aufgebaut sind,
- Füllstoffe, Verlaufsmittel, Polyethersiloxane, Fluortenside und/oder keimhemmende Mittel sind.

13. Wäßrige Emulsionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß diese folgende Bestandteile aufweist:

- als Komponente A): $T_8 D_{250} M^{Vi}_7 M_3$
- als Methylhydrogenpolysiloxan B) $M_2 D^{H}_{30} D_{10}$
- als Organopolysiloxan C): Polydimethylsiloxan der Viskosität 1 000 mm²/s
- als Katalysator D): Pt-Vinylsiloxan-Komplex
- als Inhibitor E): Ethinylcyclohexanol
- als Stabilisator und/oder Verdicker F): Polyvinylalkohol gegebenenfalls in Kombination mit Natriumlaurylsulfat und

- als Zusatz- und/oder Hilfsstoff (G): keimhemmende Mittel und/oder Polyetherseifen.

14. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Emulsionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß Katalysator D) sowie gegebenenfalls Organopolysiloxan A), und/oder Organopolysiloxan C) in Wasser emulgiert werden und separat eine Emulsion aus Organopolysiloxan A), Methylhydrogenpolysiloxan B), Organopolysiloxan C), Inhibitor E), gegebenenfalls Emulgatoren und/oder Verdicker F) in Wasser hergestellt wird und anschließend beide Emulsionen zusammengerührt werden.

15. Verwendung einer Emulsionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 zur Herstellung einer abhäsiven Ausrüstung von flexiblen Substraten.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 819 735 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
20.05.1998 Patentblatt 1998/21

(51) Int. Cl.⁶: **C08L 83/04, C08J 3/03,
C09D 183/04**

(43) Veröffentlichungstag A2:
21.01.1998 Patentblatt 1998/04

(21) Anmeldenummer: **97110937.6**

(22) Anmeldetag: **02.07.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
SI

(30) Priorität: **15.07.1996 DE 19628447**

(71) Anmelder: **BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Grape, Wolfgang, Dr.
51061 Köln (DE)**
• **Stracke, Rudi
51069 Köln (DE)**
• **Zillmer, Frank
51379 Leverkusen (DE)**
• **de Montigny, Armand, Dr.
51373 Leverkusen (DE)**

(54) **Wässrige Polysiloxanemulsionen, ein Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung**

(57) Die Erfindung betrifft wäßrige Emulsionen ein
Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung.

EP 0 819 735 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 97 11 0937

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (In I.C.I.6)
D,Y	US 3 900 617 A (M. E. GRENOBLE) * Spalte 1, Zeile 4 - Zeile 11 * * Beispiel 1 *	1-15	C08L83/04 C08J3/03 C09D183/04
D,Y	EP 0 587 462 A (SHIN-ETSU) * Seite 1, Zeile 3 - Zeile 6 * * Seite 5, Zeile 8 - Zeile 12 * * Beispiel 1 *	1-15	
Y	EP 0 627 474 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY) * Seite 1, Zeile 1 - Zeile 4 * * Seite 5, Zeile 21 - Zeile 22 * * Ansprüche 1,4 *	1-15	
Y	EP 0 384 597 A (3M) * Seite 2, Zeile 1 - Zeile 2 * * Beispiele 1-5 * * Ansprüche 1,7 *	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (In I.C.I.6)
			C08J C08L C09D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 19.März 1998	Prüfer Hoepfner, W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1502 03 82 (P04C03)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.